

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 81 19106**

---

(54) Procédé pour la production d'anhydride isobutyrique.

(51) Classification internationale (Int. Cl. <sup>3</sup>). C 07 C 53/00, 51/14, 51/54.

(22) Date de dépôt..... 9 octobre 1981.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du  
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 15 du 15-4-1983.

---

(71) Déposant : Société dite : ASHLAND OIL, INC. — US.

(72) Invention de : Richard V. Norton, Lee R. Zehner, Ralph F. Pascoe, John E. Corn, Jr. et Dace Grote.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,  
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne un procédé pour la production d'anhydride isobutyrique.

Le domaine général auquel appartient l'invention est la production d'un anhydride carboxylique inférieur à partir du fluorure de monoacyle correspondant.

On sait que les oléfines réagissent facilement avec le monoxyde de carbone à basse température et sous des pressions modérément élevées en présence d'un milieu fortement acide dont on peut citer comme exemples caractéristiques l'acide fluorhydrique anhydre, l'acide sulfurique concentré et l'acide chlorosulfonique anhydre. Le mécanisme de carbonylation admis est appelé classiquement réaction de Koch et est décrit par exemple dans le brevet des Etats-Unis d'Amérique n° 2 831 877. Le problème principal que pose toute mise en pratique industrielle de la réaction de Koch pour obtenir un acide carboxylique inférieur est la difficulté de récupération du catalyseur acide sous une forme convenant au recyclage.

Komatsu et coll. dans Bull. Jap. Pet. Inst., 16, 124-131 (1974) traitent de cet aspect de récupération en ce qui concerne la réaction de Koch utilisant une oléfine inférieure, et décrivent un procédé pour la récupération de l'acide fluorhydrique après préparation d'acide pivalique, selon la réaction de Koch. Essentiellement, ce procédé comprend l'hydrolyse du mélange réactionnel de carbonylation avec un mélange équimoléculaire d'acide fluorhydrique et d'eau (acide fluorhydrique aqueux à 54%) et une distillation pour récupérer l'acide fluorhydrique anhydre. Ensuite, on hydrolyse le résidu sous forme d'un complexe équimoléculaire d'acide fluorhydrique et d'acide pivalique, avec un minimum d'eau pour obtenir deux couches : la couche supérieure étant constituée de l'acide carboxylique produit et l'autre d'acide fluorhydrique aqueux à 54% recyclable.

Malheureusement, ce procédé ne s'applique pas à un procédé semblable de préparation de l'acide isobutyrique, car cet acide carboxylique est soluble dans l'acide chlorhydrique aqueux à 50%. La seule façon d'effectuer la séparation des phases consiste à diluer la solution d'acide carboxylique avec une quantité importante d'eau. Le résultat global est que, dans ce procédé, une mole

d'acide fluorhydrique par mole d'acide carboxylique produit ne peut pas être récupérée.

L'invention concerne un procédé intégral pour la production d'anhydride isobutyrique par réaction de Koch dans lequel  
5 on utilise l'acide fluorhydrique anhydride liquide comme milieu réactionnel ou catalyseur. Le point essentiel de l'invention est que, dans le procédé global, l'acide fluorhydrique peut être récupéré pratiquement totalement sous la forme anhydre pour être recyclé. Dans la phase initiale du procédé, on carbonyle du propylène en  
10 présence d'un excès molaire important d'acide fluorhydrique anhydre pour transformer le propylène en fluorure d'isobutyryle. On récupère l'acide fluorhydrique n'ayant pas réagi par distillation pour le recycler et on hydrolyse partiellement le résidu constitué essentiellement de fluorure d'isobutyryle avec de l'eau en présence d'un  
15 accepteur d'acide fluorhydrique. On effectue la réaction d'hydrolyse jusqu'à ce que l'eau soit complètement consommée et qu'on obtienne un mélange en équilibre constitué essentiellement de fluorure d'isobutyryle, d'anhydride isobutyrique et d'un complexe de l'acide fluorhydrique et de l'accepteur formé lors de la réaction d'hydrolyse. Après  
20 élimination du complexe solide, on soumet le produit d'hydrolyse à une distillation fractionnée pour obtenir une fraction de tête de fluorure d'isobutyryle que l'on recycle et une fraction intermédiaire principalement composée d'anhydride isobutyrique. Selon un autre aspect de l'invention, on régénère l'accepteur usé pour obtenir de  
25 l'acide fluorhydrique anhydre et de l'accepteur convenant au recyclage.

La figure unique annexée est un diagramme de fonctionnement illustrant la production d'anhydride isobutyrique par carbonylation du propylène en présence d'acide fluorhydrique anhydre selon le procédé de l'invention, avec réutilisation cyclique interne  
30 de l'acide fluorhydrique anhydre.

Bien que l'invention ne constitue qu'un certain aspect d'un procédé global de production de l'anhydride isobutyrique correspondant en grande partie à l'art antérieur, sa description  
détaillée doit obligatoirement être réalisée dans le contexte du  
35 schéma opératoire global envisagé. On se référera donc à la figure annexée qui montre tout d'abord un réacteur de carbonylation 1 dans

lequel on fait réagir de l'acide fluorhydrique anhydre, du propylène de qualité pétrole et du monoxyde de carbone, pour produire du fluorure d'isobutyryle avec une sélectivité d'essentielle 100%. A cet égard, les conditions opératoires doivent être optimales pour une structure particulière du réacteur. Ces conditions peuvent être ou ne pas être optimales pour un réacteur de structure différente. Cependant, la détermination de ces conditions pour une structure particulière est de la compétence du spécialiste.

On effectue la réaction de carbonylation sous une pression de 345 bars créée par le courant d'alimentation en monoxyde de carbone (11) et une température d'environ 30°C. On combine le courant d'alimentation en propylène (10) au courant d'acide fluorhydrique anhydre (12) pour obtenir un rapport molaire de 1/15 dans le réacteur de carbonylation. La durée de séjour dans le réacteur est de 30 min. Le courant effluent du réacteur (13) traverse des vannes de détente adiabatique (non représentées) pour pénétrer dans le récepteur ou réservoir de détente primaire 2 dans lequel la pression est de 20 bars.

Le gaz combustible résiduel (14) du récepteur 2 est conduit à travers l'épurateur 3, tandis que le condensat composé principalement de fluorure d'isobutyryle et d'acide fluorhydrique liquide, formant le courant (16), est introduit dans l'appareil de distillation 4 de l'acide fluorhydrique. La fraction d'acide fluorhydrique de tête avec de l'acide fluorhydrique d'appoint constitue le courant d'alimentation principal en acide fluorhydrique (12) du réacteur. Le résidu de fluorure d'isobutyryle de l'appareil de distillation 4 de l'acide fluorhydrique est introduit dans l'unité d'hydrolyse 5 dont il constitue l'alimentation principale (18). On introduit dans l'unité d'hydrolyse de l'eau qui provient de l'épurateur 3 de gaz combustible résiduel et constitue le courant (19). La troisième alimentation de l'unité d'hydrolyse est l'accepteur d'acide fluorhydrique qui, dans l'exemple particulier décrit, est du fluorure de sodium et constitue le courant (24).

On effectue l'hydrolyse à une température comprise entre environ 0 et 100°C et mieux entre 0 et 40°C en présence de 0,05 à 0,5 mole d'eau par mole de fluorure d'isobutyryle présente dans le mélange de la réaction d'hydrolyse, et mieux de 0,2 à

0,4 mole. Il est essentiel d'utiliser l'eau jusqu'à épuisement dans la réaction d'hydrolyse. Le produit de la réaction d'hydrolyse obtenu est un mélange en équilibre d'anhydride isobutyrique, de fluorure d'isobutyryle et de fluorure de sodium complexé. Une autre caractéristique de l'invention est le maintien d'une quantité appropriée de fluorure d'isobutyryle dans le mélange en équilibre qui a le rôle important de constituer un solvant de l'anhydride isobutyrique. Après récupération du fluorure de sodium complexé par filtration comme représenté ou d'autre façon appropriée, par exemple par centrifugation, la phase homogène constituant le courant (20) est introduite dans la colonne 6 de distillation fractionnée du produit. La fraction de tête de fluorure d'isobutyryle de la colonne 6 est recyclée dans l'unité d'hydrolyse 5 et une fraction de produit constituée d'anhydride isobutyrique est récupérée sous forme de courant (21).

Bien que la description ci-dessus concerne l'emploi de fluorure de sodium comme accepteur d'acide fluorhydrique, on peut, à cet effet, utiliser divers autres composés. Dans le contexte de l'invention, un accepteur est de façon générale un composé qui accepte un proton mais qui, en même temps, ne réagit pas de façon compétitive avec le fluorure d'isobutyryle ou l'anhydride isobutyrique. Les accepteurs préférés sont les fluorures de métaux alcalins, en particulier le fluorure de sodium pris ici comme exemple. Ces sels sont intéressants, car ils se complexent facilement avec l'acide fluorhydrique et sont faciles à régénérer par traitement thermique avec libération simultanée d'acide fluorhydrique anhydre. Le charbon activé constitue un autre accepteur approprié pouvant être régénéré par la chaleur. Des amines tertiaires, des résines échangeuses d'ions basiques ainsi que des oxydes de métaux alcalins peuvent servir d'accepteurs. Cependant, la régénération de ces derniers accepteurs n'est pas aussi facile que celle des accepteurs préférés indiqués.

Comme le montre à ce propos la figure, le fluorure de sodium complexé constitue le courant (22) du filtre 7 qui est conduit au régénérateur d'acide fluorhydrique 8. Dans ce cas, le régénérateur consiste en une simple chaudière. L'acide fluorhydrique produit constitue le courant (23) qui est combiné au courant (17) de

l'appareil de distillation 4 de l'acide fluorhydrique pour être recyclé dans le réacteur de carbonylation 1 avec de l'acide fluorhydrique d'appoint. Le fluorure de sodium régénéré (24) est recyclé dans l'unité d'hydrolyse 5.

5 L'invention est illustrée par l'exemple non limitatif suivant.

EXEMPLE

10 Les compositions des divers courants représentés sur la figure du meilleur mode de réalisation de l'invention précédemment décrit, figurent ci-après. Les valeurs indiquées correspondent à une unité conçue pour produire environ 454 kmol d'anhydrique isobutyrique par heure. Les débits correspondants (kmol/h) des divers courants figurent dans le tableau suivant.

## T A B L E A U

Débit des courants dans la production d'anhydride isobutyrique.  
(kmol/h)

Courant n°	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24
Propylène	99,8			3,0	2,9	2,9	0,05	10,5		0,09	0,09				
Propane	42,7			42,8	42,6	40,8	0,14	0,14		0,14	0,14				
Monoxyde de carbone		109,8		13,0	12,6	12,4	0,41	0,41		0,18	0,18				
Acide fluorhydrique			1497	1400,0	4,5	Tr	1395,5	1361(-)	4,5	8,3	58,2	Tr		103,9	
Fluorure d'isobutyryle				92,0			91,9	2,3	91,0		Equil.				
Acide isobutyrique										0,9	Equil.				
Anhydride isobutyrique											Equil.	44,5			
Eau										46,0					
Fluorures lourds						2,4									
Fluorure de sodium				4,9			4,9	0,32	4,5						
Complexe NaHF <sub>2</sub>													103,9		103,9

RE V E N D I C A T I O N S

- 1 - Procédé intégral pour la production d'anhydride isobutyrique, caractérisé en ce qu'il comprend les stades de :
- 5 (A) carbonylation (1) du propylène (10) en présence d'un excès important d'acide fluorhydrique anhydre liquide (12) pour effectuer la formation de fluorure d'isobutyryle;
- (B) fractionnement (4) du mélange de la réaction de carbonylation pour obtenir de l'acide fluorhydrique anhydre n'ayant pas réagi que l'on recycle (17) et du fluorure d'isobutyryle (18);
- 10 (C) hydrolyse partielle (5) du fluorure d'isobutyryle à une température comprise entre environ 0 et 100°C, en présence d'un accepteur d'acide fluorhydrique et de 0,05 à 0,5 mole d'eau par mole du fluorure d'isobutyryle, l'eau étant utilisée jusqu'à épuisement dans la réaction d'hydrolyse pour qu'on obtienne
- 15 un mélange de réaction d'hydrolyse en équilibre comprenant une phase liquide (20) constituée essentiellement de fluorure d'isobutyryle et d'anhydride isobutyrique; et
- (D) distillation fractionnée (6) de ladite phase liquide du mélange de réaction d'hydrolyse pour obtenir une fraction de tête de
- 20 fluorure d'isobutyryle (18) destinée à être recyclée dans ledit stade d'hydrolyse (5) (C) et une fraction de produit (21) constitué d'anhydride isobutyrique.
- 2 - Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue ledit stade d'hydrolyse (C) à une température
- 25 comprise entre 0 et 40°C et en présence de 0,2 à 0,4 mole d'eau par mole de fluorure d'isobutyryle.
- 3 - Procédé selon la revendication 2, caractérisé en ce que l'accepteur d'acide fluorhydrique est un fluorure de métal alcalin.
- 30 4 - Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ledit accepteur est le fluorure de sodium.
- 5 - Procédé selon l'une des revendications 3 ou 4, caractérisé en ce qu'on récupère du mélange de la réaction d'hydrolyse du stade (C) l'accepteur complexé avec l'acide fluorhydrique (22)



et on le chauffe (8) pour obtenir de l'acide fluorhydrique anhydre à recycler (23) et l'accepteur régénéré (24) que l'on réutilise dans le stade d'hydrolyse (C).

